

⑤① Int. Cl. ³ = Int. Cl. ²

Int. Cl. 2:

C 07 C 31/18

①⑨ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

DEUTSCHES



PATENTAMT

DE 28 45 905 A 1

①①

Offenlegungsschrift 28 45 905

②①

Aktenzeichen:

P 28 45-905.4-42

②②

Anmeldetag:

21. 10. 78

④③

Offenlegungstag:

24. 4. 80

③①

Unionspriorität:

③② ③③ ③① —

⑤④

Bezeichnung:

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Butandiol-1,4

⑦①

Anmelder:

Chemische Werke Hüls AG, 4370 Marl

⑦②

Erfinder:

Lange, Erhard, Dr.; Hausen, Manfred zur, Dr.; 4370 Marl

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

DE 28 45 905 A 1

• 4. 80 030 017/505

6/90

Best Available Copy

Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Butandiol-1,4 durch katalytische Hydrierung von Maleinsäureanhydrid in einem einstufigen Verfahren,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß man Maleinsäureanhydrid in Gegenwart von einwertigen aliphatischen Alkoholen als Lösemittel mit Wasserstoff bei Temperaturen von 180 bis 300 °C und Drucken von 250 bis 350 bar mit Hilfe von Kupferchromit-Katalysatoren umsetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß man als Lösemittel einwertige aliphatische C₁- bis C₆-Alkohole, vorzugsweise C₄-Alkohole, einsetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß man eine Lösung des Maleinsäureanhydrids in dem betreffenden einwertigen aliphatischen Alkohol im Molverhältnis Maleinsäureanhydrid : Alkohol von 1 : 2 bis 1 : 20 bei Zimmertemperatur einsetzt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß man eine 20prozentige Lösung des Maleinsäureanhydrids in einem aliphatischen Alkohol einsetzt.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß man bei Reaktionstemperaturen von 200 bis 260 °C und bei Reaktionsdrucken von 290 bis 310 bar hydriert.

030017/0505

ORIGINAL INSPECTED

2845905

2
- 2 -

O.Z. 3045
19.10.78

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet, daß
man einen Kupferchromit-Katalysator aus reinem Kupferchromit
oder aus Kupferchromit mit einem Überschuß an Kupferoxid
und/oder einem Stabilisator wie Bariumoxid einsetzt.

F

030017/0505

CHEMISCHE WERKE HÜLS AG
- RSP PATENTE -

3

2845905
4370 Mar1, 19.10.1978
7468/15-U

Unser Zeichen: O.Z. 3045

Verfahren zur kontinuierlichen Her-
stellung von Butandiol-1,4

23/78

030017/0505

Butandiol-1,4 kann man durch direkte Hydrierung von Maleinsäureanhydrid herstellen. Nach den US-PSS 2 772 291 und 2 772 292 wird mit Hilfe von Nickelmolybdat bzw. Nickelchromat als Katalysatoren bei hohen Drucken bis 700 bar gearbeitet. Dabei erreicht man Ausbeuten von max. 53 % an Butandiol-1,4. Als Nebenprodukte bilden sich größere Mengen an Tetrahydrofuran und Butyrolacton. Mit Raney-Kobalt erhält man nach der US-PS 2 772 293 in einem diskontinuierlichen Verfahren ca. 64 % Ausbeute an Butandiol-1,4, mit Raney-Nickel dagegen nur max. 12 %. Raney-Nickel und -Kobalt eignen sich nicht für einen technischen Einsatz, da sie durch die aus dem Maleinsäureanhydrid sich bildenden Säuren inaktiviert werden. Alle diese Verfahren arbeiten bei hohen Drucken von 700 bis 800 bar, die technisch nur unter großem Aufwand zu erreichen sind. Außerdem sind die Ausbeuten an Butandiol-1,4 niedrig.

Als gegen Säuren stabile Katalysatoren werden in der DE-AS 21 33 768 Kobalt-Rhenium- und Kobalt-Rhenium-Molybdän-Verbindungen vorgeschlagen. Das Reaktionsprodukt enthält das gewünschte Butandiol-1,4 aber nur in Anteilen von 4 bis 14 Molprozent.

Ein Ein-Stufen-Verfahren mit dem Ausgangsprodukt Maleinsäureanhydrid wird in der DE-AS 25 19 817 beschrieben. Die hier eingesetzten Katalysatoren enthalten Elemente oder Verbindungen von Elementen der VII. als auch VIII. Nebengruppe des Periodensystems, die aber nicht Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind.

In der DE-AS 25 43 673 wird Maleinsäureanhydrid mit niederen einwertigen aliphatischen Alkoholen in Abwesenheit eines Veresterungskatalysators in einer ersten Stufe zu Maleinsäuredialkylester umgesetzt und der abgetrennte Ester in einer zweiten Stufe in Gegenwart eines Kupferchromit-Katalysators zu Butandiol hydriert. Nach der DE-AS 25 53 959 kommen in der ersten Stufe des vorgehend beschriebenen Verfahrens zusätzlich Veresterungskatalysatoren zur Anwendung. Für die Arbeitsweise dieser beiden Ver-

fahren ist es erforderlich, den Maleinsäuredialkylester unter Einhaltung präziser Bedingungen säure- und wasserfrei zu isolieren, um in der Hydrierstufe einen Aktivitätsverlust des Katalysators zu vermeiden. Wie dort ausdrücklich festgestellt wird, können Kupferchromit-Katalysatoren rasch inaktiviert werden, wenn man freie Säuren oder auch säurehaltige Ester der Hydrierstufe zuführt. In der Monographie von Zymalkowski "Katalytische Hydrierungen", Stuttgart (1965), Seite 116, werden diese Nachteile bestätigt.

Damit stellt sich die Aufgabe, ein Verfahren zu finden, nach dem man aus Maleinsäureanhydrid in einem einstufigen Hydrierverfahren mit geringem technischen Aufwand ohne Inaktivierung des Katalysators Butandiol-1,4 in hohen Ausbeuten erhält.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß entsprechend den Angaben der Patentansprüche gelöst.

Es wurde überraschenderweise gefunden, daß Maleinsäureanhydrid in einer Stufe an Kupferchromit-Katalysatoren zu Butandiol-1,4 hydriert werden kann, ohne daß eine Inaktivierung des Katalysators stattfindet, wenn man Maleinsäureanhydrid gelöst in einem einwertigen aliphatischen Alkohol verwendet. Maleinsäureanhydrid ist im allgemeinen gut in diesen Alkoholen unter teilweiser Bildung von Halbestern löslich. Zweckmäßig stellt man die Lösungen bei Zimmertemperatur oder mäßig erhöhter Temperatur, beispielsweise bei 15 bis 60 °C, her und verwendet den Alkohol in stöchiometrischen Mengen, d. h. 2 Mol Alkohole auf 1 Mol Maleinsäureanhydrid. Bessere Umsätze des Maleinsäureanhydrids erzielt man, wenn man den Alkohol in stöchiometrischem Überschuß anwendet, vorzugsweise bis zu Molverhältnissen Maleinsäureanhydrid : Alkohol von 1 : 20. Besonders geeignet ist der Einsatz einer 20gewichtsprozentigen Lösung von Maleinsäureanhydrid in einem aliphatischen Alkohol. Das entspricht bei Butanol einem Molverhältnis von Maleinsäureanhydrid : Butanol wie 1 : 5,3.

030017/0505

Als einwertige aliphatische Alkohole sind bevorzugt C_1 bis C_6 verzweigte oder geradkettige Alkohole wie z. B. Methanol, n- und iso-Propanol, n- und iso-Butanol, Hexanole oder auch deren Gemische geeignet. Insbesondere setzt man für das erfindungsgemäße Verfahren C_4 -Alkohole wie n- oder iso-Butanol ein, weil man mit diesen Alkoholen die besten Ausbeuten an Butandiol-1,4 erreicht. Außerdem kann das bei der Hydrogenierung des Maleinsäureanhydrids entstandene Reaktionswasser bei der Aufarbeitung des Hydrier austrages durch Aceotropdestillation leicht von dem Alkohol getrennt werden. Methanol bildet mit Wasser kein Aceotrop, C_6 -Alkohole erfordern eine höhere Verdampfungsenergie.

Die Auflösung des Maleinsäureanhydrids in dem Alkohol erfolgt kontinuierlich oder diskontinuierlich in einer geeigneten säurebeständigen Apparatur. Bekannterweise findet dabei schon eine partielle Veresterung des Maleinsäureanhydrids statt. Die bei der Bildung des Halbesters entstehende Reaktionswärme beträgt im Falle des iso-Butanols ca. 33 KJ/Mol und kann, wenn notwendig, leicht abgeführt werden. Eine vollständige Bildung des Halbesters ist in keinem Fall erforderlich, nur muß eine vollständige Lösung des Maleinsäureanhydrids vorliegen, um Verstopfungen an Dosierpumpen und im Kontakt vorzubeugen.

Die alkoholische Maleinsäureanhydrid-Lösung, im folgenden als Lösungsgemisch bezeichnet, wird ohne weitere Behandlung oder Aufarbeitung zusammen mit Wasserstoff kontinuierlich über einen Kupferchromit-Katalysator geleitet. Der Katalysator kann reines Kupferchromit sein. Bevorzugt werden aber solche Katalysatoren, die einen Überschuß an Kupferoxid und gegebenenfalls einen Stabilisator wie Bariumoxid enthalten. Handelsübliche tablettenförmige Kupferchromit-Katalysatoren enthalten z. B. ca. 33 Gewichtsprozent CuO , ca. 38 Gewichtsprozent Cr_2O_3 und ca. 8 Gewichtsprozent BaO oder z. B. 37 Gewichtsprozent CuO und 52 Gewichtsprozent Cr_2O_3 . Weiter können noch kleinere Mengen an Siliciumdioxid, Aluminiumoxid und Alkali- oder Erdalkalioxide vor-

handen sein. Die spezifische Oberfläche derartiger Kontakte liegt zwischen 10 und 50 m²/g, das Porenvolumen beträgt 0,4 bis 0,8 cm³/g. Vor dem Einsatz können diese Kontakte gegebenenfalls mit praktisch ionenfreiem Wasser wie z. B. Dampfkondensat gewaschen werden, um alle wasserlöslichen Bestandteile zu entfernen. Es ist zweckmäßig, gewaschene Kontakte in der Hydrierapparatur zu trocknen und bei 200 °C und 300 bar Druck im Wasserstoffstrom zu reduzieren, bevor sie beaufschlagt werden.

Die Einführung des Wasserstoffs in die Hydrierapparatur erfolgt zusammen mit dem Lösungsgemisch im Gleichstrom oder Gegenstrom. Die Hydrierung kann auch in der Sprudelphase erfolgen. Vorzugsweise werden Wasserstoff und Lösungsgemisch im Gleichstrom von oben nach unten über den in einem Hydrierofen fest angeordneten Kontakt geführt.

Um gegebenenfalls die Hydrierwärme besser abführen zu können und um ein gleichmäßiges Temperaturprofil über das gesamte Katalysatorbett zu erzielen, können der Wasserstoff und auch ein Teil des Hydrieraustrages im Kreis in den Hydrierofen zurückgefahren werden.

Ein gutes Hydrierergebnis hängt u.a. von der Belastung des Katalysators mit dem Lösungsgemisch ab. Die Beaufschlagung kann zwar in weiten Grenzen schwanken, doch hat sich eine Belastung von ca. 0,1 bis 0,5, insbesondere 0,2 l Lösungsgemisch pro 1 Kontakt und Stunde als zweckmäßig erwiesen, wobei das Lösungsgemisch etwa 5 bis 50, insbesondere 20 Gewichtsprozent Maleinsäureanhydrid enthält.

Die Hydrierung wird bei Drucken von 250 bis 350 bar, vorzugsweise bei 290 bis 310 bar und insbesondere bei etwa 300 bar Wasserstoffdruck ausgeführt. Die Reaktionstemperaturen liegen bei 180 bis

030017/0505

300 °C, vorzugsweise werden sie auf 200 bis 260 °C eingestellt. Geringe Aktivitätsverluste des Katalysators während der Reaktionsdauer können durch langsames Anheben der Temperatur kompensiert werden. Die Aktivität der Kontakte bleibt trotz Belastung mit intermediär gebildeten Carbonsäuren und mit Reaktionswasser über einen langen Zeitraum konstant. Die erfindungsgemäßen Bedingungen bewirken, daß die Katalysatoren praktisch nicht angegriffen werden. Für die Ausführung des Verfahrens können Hydrieröfen üblicher Bauart verwendet werden, wenn sie für die erforderlichen Temperaturen und Drucke ausgelegt und aus säurebeständigem Material bestehen.

Die Umsetzungsprodukte werden zweckmäßig durch fraktionierte Destillation getrennt. Dabei wird das Lösemittel unverändert gewonnen und wieder zur Lösung von Maleinsäureanhydrid verwendet. Ebenso kann n-Butanol, das als Nebenprodukt entsteht, als Lösemittel zurückgeführt werden. Das in geringem Umfang entstandene Tetrahydrofuran wird als Vorlauf abgezogen und einer entsprechenden Verwendung zugeführt. Weitere in geringen Mengen entstandene Nebenprodukte wie z. B. Bernsteinsäuredialkylester und Butyrolacton werden zweckmäßig wieder in die Hydrierstufe zurückgegeben. Geringe Säureanteile können vor der Destillation durch Alkalibehandlung entfernt werden. Maleinsäureanhydrid wird nach dem neuen Verfahren in einer einfachen Reaktionsführung praktisch quantitativ umgesetzt. Die erzielten Ausbeuten an Butandiol-1,4 liegen höher als 90 Molprozent. Die Bildung von nicht mehr verwertbaren Nebenprodukten ist gering. Durch eine fraktionierte Destillation läßt sich ein über 99,5prozentiges Butandiol-1,4 herstellen. Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung des Verfahrens. Die hier angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf Ergebnisse anhand von gaschromatographischen Analysen.

Beispiel 1

In einem senkrecht stehenden elektrisch beheizten Hydrierofen aus V4A-Material mit einem inneren Durchmesser von 24 mm und einer Länge von 1 200 mm füllt man 430 ml, entsprechend 635 g, Kupferchromit-Kontakt ein. Der eingesetzte Katalysator enthält im unreduzierten Zustand ca. 37 Gewichtsprozent CuO, ca. 52 Gewichtsprozent Cr_2O_3 und ca. 8 Gewichtsprozent SiO_2 . Nach dem Auswaschen von löslichen Bestandteilen mit Dampfkondensat reduziert man den Katalysator bei 200 °C im Wasserstoffstrom bei 300 bar. Die Reduktion ist nach ca. 2 h beendet. Maleinsäureanhydrid löst man unter Rühren und bei einer Temperatur von ... °C in iso-Butanol im Gewichtsverhältnis von 1 : 4 entsprechend einem Molverhältnis von 1 : 5,3. Lösungsgemisch und Wasserstoff werden zusammen am Kopf des Hydrierofens eingegeben. Die Katalysatorbelastung beträgt 0,17 ml Lösungsgemisch/ml Kontakt . h. Wasserstoff fährt man im direkten Durchgang ein und stellt eine Abgasmenge von 400 Nl/h Wasserstoff ein. Man hydriert bei einem Druck von 300 bar.

Die Reaktionstemperatur beträgt am Anfang 210 °C. Während der Versuchsdauer fährt man sie auf 230 °C hoch. Das aus dem Ofen austretende Reaktionsgemisch kühlt man ab, läßt es aus einem Produktabstreifer in eine Vorlage ab und zerlegt es durch Destillation in zwei Fraktionen. Die erste Fraktion besteht aus unverändert zurückgewonnenem Alkohol neben geringen Mengen Tetrahydrofuran, n-Butanol und aus dem während der Reaktion gebildeten Wasser. Der Rückstand enthält in der Hauptmenge das gewünschte Butandiol-1,4, geringe Anteile Butyrolacton, Spuren an Bernsteinsäurediisobutylester und geringe Mengen höhersiedender Bestandteile. Die Säurezahl im Rückstand beträgt 0,2. Bei praktisch vollständigem Umsatz des Maleinsäureanhydrids liegt die Ausbeute an Butandiol-1,4 bei 92,8 Molprozent; weitere 4,0 Molprozent der Maleinsäure haben sich zu Tetrahydrofuran umgesetzt, 0,8 Molprozent zu Butyrolacton, 0,1 Molprozent zu Bernsteinsäurediisobutylester und 2,3 Molprozent zu anderen Verbindungen. Der Katalysator zeigt nach 82 Tagen keinen Verlust seiner Aktivität.

030017/0505

Beispiel 2

Als Lösemittel für das Maleinsäureanhydrid verwendet man n-Butanol. Das Gewichtsverhältnis von Maleinsäureanhydrid : n-Butanol stellt man auf 1 : 4 ein. Die Versuchsführung und Kontaktzusammensetzung entsprechen dem Beispiel 1. Die Kontaktmenge beträgt 400 ml, die Belastung 0,18 ml Lösung/ml Kontakt . h. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen 210 und 220 °C bei einem Wasserstoffdruck von 290 bar. Als Abgasmenge werden 200 ml/h Wasserstoff gefahren. Nach destillativer Abtrennung des Reaktionsgemisches, das eine Säurezahl von 0,1 hat, werden bei praktisch vollständiger Umsetzung des Maleinsäureanhydrids folgende Ausbeuten gefunden: 93,6 Molprozent Butandiol-1,4, 1,6 Molprozent Butyrolacton, 3,2 Molprozent Tetrahydrofuran, Spuren Bernsteinsäuredi-n-butylester und 1,6 Molprozent andere Nebenprodukte. Nach 23 Tagen Fahrzeit ist die Katalysatoraktivität noch unverändert gut.

Beispiel 3

In einem Versuchsreaktor, wie in Beispiel 1 beschrieben, hydriert man eine Lösung von 20 Teilen Maleinsäureanhydrid in 80 Teilen iso-Butanol über einem mit BaO-stabilisierten Kupferchromit-Kontakt, der in unreduziertem und ungewaschenem Zustand ca. 33 Gewichtsprozent CuO, ca. 38 Gewichtsprozent Cr₂O₃, ca. 8 Gewichtsprozent BaO neben ca. 8 % SiO₂ und 3 % Na₂O enthält. Die Kontaktbelastung beträgt 0,2 ml Lösung/ml Kontakt . h, bei einer Temperatur zwischen 210 und 220 °C und einem Wasserstoffdruck von 300 bar. 400 l/h Wasserstoff werden als Ausgangsmenge eingestellt. Der Hydrieraustrag hat eine Säurezahl von < 0,1. Die gaschromatographische Untersuchung des destillativ zerlegten Reaktionsproduktes ergibt eine Ausbeute von 91,0 Molprozent Butandiol-1,4. Maleinsäureanhydrid ist praktisch vollständig umgesetzt worden. Daneben haben sich 3,5 Molprozent Tetrahydrofuran und 2,0 Molprozent anderer Nebenprodukte gebildet. 0,6

Molprozent Butyrolacton und 2,9 Molprozent Bernsteinsäureisobutylester kann man wieder in die Hydrierstufe zurückführen.

7

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)